

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd All rts. reserv.

011568961

WPI Acc No: 1997-545442/ 199750

XRAM Acc No: C97-174032

XRPX Acc No: N97-454587

**Producing single crystal of barium titanate - includes providing temperature gradient to microcrystal grain structure, obtained by forming powdered barium titanate**

Patent Assignee: SUMITOMO CHEM CO LTD (SUMO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9263496	A	19971007	JP 9676006	A	19960329	199750 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9676006 A 19960329

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9263496	A	4	C30B-029/32	

Abstract (Basic): JP 9263496 A

The production comprises: (a) providing temp. gradient to a microcrystal grain cluster obt'd. by forming powdered barium titanate having a mean particle dia. of 10 microns or below. Where, the temp. gradient has a max. temp. of less than 1618 deg. C and 1200 deg. C or more, and the moving direction at the low temp. side when the temp. gradient is moved in the microcrystal grain cluster; (b) moving the temp. gradient in the microcrystal grain cluster to evolve unusual grain growth from the high temp. side in the temp. gradient; (c) reducing the moving speed after evolving the unusual grain growth to accelerate the unusual grain growth, growing a single crystal.

USE - The method produces the single crystal of barium titanate having a large particle dia.

ADVANTAGE - Reducing the moving speed of the microcrystal grain cluster accelerates the unusual grain growth at the boundary evolving the unusual grain growth to yield the giant single crystal of barium titanate.

Dwg.0/0

Title Terms: PRODUCE; SINGLE; CRYSTAL; BARIUM; TITANATE; TEMPERATURE; GRADIENT; MICROCRYSTALLINE; GRAIN; STRUCTURE; OBTAIN; FORMING; POWDER; BARIUM; TITANATE

Derwent Class: E32; L03; U11; X12

International Patent Class (Main): C30B-029/32

International Patent Class (Additional): C30B-001/08; H01B-003/00; H01B-003/12

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): E35-K04; L03-D01B

Manual Codes (EPI/S-X): U11-A02; X12-E01A

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A256 A422 A940 A980 C108 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411  
M720 M903 M904 N173 N515 Q454 R032 R04195-P

Specific Compound Numbers: R04195-P

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-263496

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/32			C 3 0 B 29/32	C
1/08			1/08	
H 0 1 B 3/00			H 0 1 B 3/00	D
3/12	3 0 3		3/12	3 0 3

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-76006

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年9月30日  
発行の「第40回人工結晶討論会講演要旨集」に発表

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 長谷川 彰

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 チタン酸バリウム単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】大粒径を有するチタン酸バリウムの単結晶を育成する方法を提供する。

【解決手段】平均粒子径が10 $\mu$ m以下のチタン酸バリウム粉末を成形して得られる微結晶粒子集合体に、最高温度が1618℃未満1200℃以上であり、温度勾配を該微結晶粒子集合体中で移動させるとき移動方向が低温側であるような温度勾配を与え、該温度勾配を該微結晶粒子集合体中で移動させて、該温度勾配の高温側から異常粒成長を起こさせ、異常粒成長が起こった後に移動速度を減少させることにより異常粒成長を促進させて、単結晶を育成することを特徴とするチタン酸バリウム単結晶の製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のチタン酸バリウム粉末を成形して得られる微結晶粒子集合体に、最高温度が $1618^\circ\text{C}$ 未満 $1200^\circ\text{C}$ 以上であり、温度勾配を該微結晶粒子集合体中で移動させるとき移動方向が低温側であるような温度勾配を与え、該温度勾配を該微結晶粒子集合体中で移動させて、該温度勾配の高温側から異常粒成長を起こさせ、異常粒成長が起こった後に移動速度を減少させることにより異常粒成長を促進させて、単結晶を育成することを特徴とするチタン酸バリウム単結晶の製造方法。

【請求項2】移動速度を不連続的に減少させることを特徴とする請求項1記載のチタン酸バリウム単結晶の製造方法。

【請求項3】平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のチタン酸バリウム粉末のチタン酸バリウムのチタン原子とバリウム原子のモル比( $\text{Ti}/\text{Ba}$ モル比)が、 $1.0$ 以上 $1.1$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のチタン酸バリウム単結晶の製造方法。

【請求項4】平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のチタン酸バリウム粉末に、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ から選ばれる少なくとも1種のフッ化アルカリ、または二酸化珪素、酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種の酸化物、または、タルク( $\text{MgSiO}_3$ )、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{SrSiO}_3$ 、 $\text{BaSiO}_3$ から選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類珪酸塩を添加することを特徴とする請求項1記載のチタン酸バリウム単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はチタン酸バリウムの単結晶の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】チタン酸バリウムの焼結体は、誘電体や焦電体として電子工業の分野で広く利用されている。チタン酸バリウムの単結晶は多結晶体である焼結体に比べて結晶方位が揃っているため、誘電率や焦電係数を高くすることができる。

【0003】チタン酸バリウムの単結晶は、フォトリソグラフィック効果が大きく、位相共役波発生材料として高解像度画像処理、実時間ホログラム、レーザー共振器などに応用できる非線形光学結晶体である。

【0004】チタン酸バリウムの単結晶として有効な正方晶のチタン酸バリウムは、相図が示すように融液から直接的に単結晶化して得ることができないため、 $\text{KF}$ 、 $\text{BaCl}_2$ を融剤としたフラックス法、または $\text{TiO}_2$ を過剰にした融液を利用したトップシードソリューショングロース法(以下、 $\text{TSSG}$ 法ということがある)によって単結晶を育成しているのが現状である。

【0005】しかしながら、フラックス法ではチタン酸バリウムの単結晶はバタフライ形といわれる小さい単結

2

晶しか得ることができないという問題がある。また、 $\text{TSSG}$ 法では白金坩堝を使用するため製造コストが高く、単結晶の育成のとき不純物の混入が避けられないという問題がある。また、これらの製造方法においては、大きな単結晶が得られないこと、単結晶の育成に時間がかかること、原料のロスが大きいことなどの問題も含んでいる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、大粒径のチタン酸バリウムの単結晶の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のチタン酸バリウム粉末を成形して得られる微結晶粒子集合体に、最高温度が $1618^\circ\text{C}$ 未満 $1200^\circ\text{C}$ 以上であり、温度勾配を該微結晶粒子集合体中で移動させるとき移動方向が低温側であるような温度勾配を与え、該温度勾配を該微結晶粒子集合体中で移動させて、該温度勾配の高温側から異常粒成長を起こさせ、異常粒成長が起こった後に移動速度を減少させることにより異常粒成長を促進させて、単結晶を育成することを特徴とするチタン酸バリウム単結晶の製造方法に係るものである。以下に本発明について詳しく説明する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の方法においては、原料として結晶粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下であるチタン酸バリウムの粉末すなわち微結晶粒子の集合体を用いる。このようなチタン酸バリウムの微結晶粒子の集合体は粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のチタン酸バリウム粉末を成形することにより作製される。

【0009】粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のチタン酸バリウム粉末は市販のチタン酸バリウム粉末を用いてもよいし、炭酸バリウム粉末と酸化チタン粉末とを、乾式混合または湿式混合した後、 $1200^\circ\text{C}$ 以下の温度で仮焼し、固相反応によりチタン酸バリウム粉末を得て用いてもよい。または、硝酸チタニルバリウムの粉末を仮焼してチタン酸バリウム粉末として用いてもよい。

【0010】チタン酸バリウムの微結晶粒子集合体は、チタン酸バリウムの微結晶粒子を一軸成形して作製してもよいし、冷間静水圧加圧法(以下、 $\text{CIP}$ 法ということがある)で作製してもよい。また両者を組合せて、一軸成形後に $\text{CIP}$ 法により加圧して作製してもよい。

【0011】このようにして得られたチタン酸バリウムの微結晶粒子集合体をそのまま用いてもよいし、該微結晶粒子集合体を予め $1300^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼成して、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のままで粒成長が起こらないように緻密化してから用いてもよい。

【0012】原料のチタン酸バリウム粉末中のチタン原子とバリウム原子のモル比( $\text{Ti}/\text{Ba}$ モル比)は、

50

1.0以上1.1以下であることが好ましく、1.0以上1.05以下であることがさらに好ましい。この範囲のチタン酸バリウム粉末を用いることにより、チタン酸バリウムの異常粒成長を容易に起こさせることができる。

【0013】原料のチタン酸バリウム粉末中には、LiF、NaF、KFなどのフッ化アルカリ、または二酸化珪素、酸化アルミニウムなどの酸化物、またはタルク ( $\text{MgSiO}_3$ )、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{SrSiO}_3$ 、 $\text{BaSiO}_3$ などのアルカリ土類珪酸塩を添加することが好ましい。これらの添加量は特に限定されない。これらを添加することによりチタン酸バリウムの異常粒成長を促進することができる。また、これらを添加する方法は特に限定されず、例えば、塗布する方法、粉末を混合する方法などを適用できる。

【0014】チタン酸バリウムの微結晶粒子集合体中、温度勾配を該微結晶粒子集合体中で移動させるときその移動方向が低温側であるような温度勾配を与え、該温度勾配を該微結晶粒子集合体中で移動させる方法は特に限定されず、例えば、入口から中心部に向かって温度が上昇する温度勾配を示す管状炉の中を、該結晶粒子集合体を入口側から通過させる方法を挙げることができる。

【0015】具体的には、例えば、中心部分の最高温度から両端まで次第に温度が下がっているような温度勾配を有する管状炉を用いて、該管状炉の片側の端（入口）にチタン酸バリウムの微結晶粒子集合体を置き、反対側から耐熱性の細線、例えば、白金線を用いて一定速度で該微結晶粒子集合体を引いて、該管状炉中を該微結晶粒子集合体を通過させる方法などを挙げることができる。通過速度を十分遅くすることにより、管状炉の温度勾配と略同じ温度勾配を該微結晶粒子集合体中移動させることができる。

【0016】一定速度で引く方法としては、例えば、シンクロナスマーター等でプーリーや円筒を回転させて、糸を巻き付け、糸の端を耐熱性の細線（例えば白金線等）に結べばよい。また、チタン酸バリウムの微結晶粒子集合体を管状炉中に浮かして固定しておき、管状炉の方を移動させてもよい。管状炉としては、例えば、管状電気炉を用いることができる。

【0017】微結晶粒子集合体に与える温度勾配の最高温度（管状炉の中心部の最高温度）は、チタン酸バリウムの融点である1618℃より低くなければならない。さらに立方晶のチタン酸バリウムを得るためには立方晶と六方晶の転移温度である1460℃より低くなければならない。また、1200℃以下では異常粒成長が起こらないので1200℃以上、好ましくは1300℃以上である。粒成長速度は温度が高い程速くなるので、立方晶のチタン酸バリウムの大きい単結晶を得るためには、好ましくは1460℃未満1300℃以上の範囲に最適温

度を設定する。また、温度勾配の傾斜は、その移動速度との兼ね合いで好ましい範囲が決めるので必ずしも限定されない。例えば、移動速度が0.26mm/分のとき、1300℃から1380℃に至る距離が140mm程度であるような条件を用いることができる。

【0018】温度勾配が該微結晶粒子集合体中を移動するとき、該温度勾配の高温側から異常粒成長を起こさせることができ、その際、移動速度を減少させることにより結晶粒を大きく成長させることができる。移動速度を減少させる方法としては不連続的に減少させる方法が好ましい。

【0019】移動速度を減少させる具体的な方法は特に限定されない。例えば、移動速度を不連続的に減少させる方法としては、シンクロナスマーターの回転をギアなどで減速し、一定速度でプーリーや円筒を回転させて、糸を巻き付け、一定速度で引いているときにギア比を変えて遅い一定速度に変える方法などを挙げることができる。

【0020】このようにして、チタン酸バリウムの微結晶粒子集合体に生じた温度勾配を、例えば、等速度で移動させ、該微結晶粒子集合体の高温側で異常粒成長が起こりだしたら該微結晶粒子集合体の移動速度を不連続的に減少させることにより、チタン酸バリウムの異常粒成長が促進され、巨大化したチタン酸バリウム結晶を得ることができる。

【0021】管状炉内で、好適にチタン酸バリウムの微結晶粒子集合体に異常粒成長を起こさせるための、管状炉の温度分布、微結晶粒子集合体の通過速度および減速のタイミングなどの諸条件の設定は、下記の方法などにより適宜決定することができる。

【0022】例えば、棒状のチタン酸バリウムの微結晶粒子集合体を作製して、温度勾配のある管状炉内で移動させることにより、該棒状の微結晶粒子集合体に異常粒成長が起こっているところと起こっていないところが生じる条件を見出す。そのような箇所が生ずる条件において移動速度を減速することにより、その異常粒成長が起こっている境目のところで異常粒成長が促進され、巨大化したチタン酸バリウム結晶が得られる。

【0023】このような条件が見出せれば、2回目からは棒状のチタン酸バリウムの微結晶粒子集合体を用いなくても、その条件でチタン酸バリウムの微結晶粒子集合体に異常粒成長が促進されて巨大化したチタン酸バリウムの結晶を育成させることができる。

【0024】巨大化したチタン酸バリウム結晶粒子を単結晶として取り出す方法は特に限定されず、種々の方法を採用することができる。例えば、結晶粒子集合体を酸などを用いて微結晶や粒界部分を選択的に溶かして除けばよい。異常粒成長により巨大化した粒子を含むチタン酸バリウム多結晶体を過剰量の濃塩酸中に浸漬しておく

れ、巨大粒子を単結晶粒子として取り出すことができる。

#### 【0025】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0026】実施例1

富士チタン工業(株)製のチタン酸バリウム(平均粒子径は約 $1\mu\text{m}$ )を棒状に静水圧加圧成形し、 $1200^{\circ}\text{C}$ で2時間焼成して、直径 $5\text{mm}$ 、長さ $100\text{mm}$ の棒状のチタン酸バリウムの微結晶粒子集合体とした。次いで、この棒状の微結晶粒子集合体を安定化ジルコニア製ボートの上に乘せて、炉芯管(長さ $1000\text{mm}$ )の中心部(入口から $500\text{mm}$ )の最高温度が $1381^{\circ}\text{C}$ であり、 $1300^{\circ}\text{C}$ から $1381^{\circ}\text{C}$ まで上に凸の曲線を描いてなだらかに昇温しており、その間の距離が約 $140\text{mm}$ であるような温度勾配を示す管状電気炉中を、 $0.26\text{mm/分}$ の速度で移動させながら焼成した。試行錯誤により、異常粒成長が生ずる温度はほぼ $1370^{\circ}\text{C}$ (入口から $440\text{mm}$ のところ)であることを見出した。この条件を確認した後、微結晶粒子集合体の一部が $1370^{\circ}\text{C}$ になる位置に至ったとき(換言すれば異常粒成長が生じたとき)、移動速度を $1/2$ に減速したところ、粒成長の促進効果が見られ、まわりが約 $100\mu\text{m}$ の粒子であるのに対して、最大径約 $500\mu\text{m}$ まで粒子が大きくなっていた。

#### 【0027】比較例1

実施例1の棒状の微結晶粒子集合体を、実施例1と同様の温度勾配の管状電気炉中を一定速度( $0.26\text{mm/分}$ )で移動させながら焼成した。このとき、移動速度は減少させなかった。焼成後に観察したところ、棒状の微結晶粒子集合体の全体が約 $100\mu\text{m}$ の粒子からできており粒成長の促進効果は認められなかった。

#### 【0028】実施例2

$\text{BaTiO}_3$  組成より $\text{TiO}_2$  が1モル%過剰となるように $\text{BaCO}_3$  と $\text{TiO}_2$  を秤量してこれらを湿式混合

し、乾燥後 $1150^{\circ}\text{C}$ で2時間仮焼して粉碎して、実施例1と同様の棒状に静水圧加圧成形して成形体を得た。ついで該棒状の成形体の表面にタルクを塗布して、 $1200^{\circ}\text{C}$ で2時間焼成して微結晶(平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以下)の多結晶体(チタン酸バリウムの微結晶粒子集合体)とした。ついで、実施例1と同様に、この棒状の微結晶粒子集合体を安定化ジルコニア製ボートの上に乘せて、中心温度が $1381^{\circ}\text{C}$ であり、温度勾配のある管状電気炉中を、 $0.26\text{mm/分}$ の速度で移動させながら焼成して、異常粒成長が起こる条件(昇温側の温度が $1370^{\circ}\text{C}$ のところ)を確認し、異常粒成長が起こった後に移動速度を $1/2$ にしたところ、最大径約 $5\text{mm}$ の大粒径の単結晶粒子が生成していた。因に、同じ棒状の微結晶粒子集合体を一定速度で移動させたときは、チタン酸バリウムの結晶は粒径約 $100\mu\text{m}$ に粒成長していただけた。

#### 【0029】実施例3

実施例2で用いた棒状の微結晶粒子集合体にタルクの代わりに $\text{LiF}$ を塗布し実施例1と同様の条件で焼成した。棒状の微結晶粒子集合体を実施例2と同様に本発明の方法で処理したところ、昇温側の温度が $1370^{\circ}\text{C}$ だったところで、最大径約 $4\text{mm}$ の大粒径の単結晶粒子が生成していた。一方、一定速度で移動させたときは、チタン酸バリウムの結晶は粒径約 $100\mu\text{m}$ に粒成長していただけた。

#### 【0030】比較例2

実施例1で用いた棒状の微結晶粒子集合体を、温度勾配のない箱型電気炉で $1370^{\circ}\text{C}$ で2時間焼成したところ、棒状の微結晶粒子集合体の全体に粒成長が起こっており粒径が約 $100\mu\text{m}$ 程度になっていたが、特定の粒子が巨大化して大粒径の単結晶粒子が生成する現象は認められなかった。

#### 【0031】

【発明の効果】最大径 $5\text{mm}$ 程度の大粒径を有するチタン酸バリウムの単結晶を育成することができる。